LEZIONI

DI

CHIMICA ORGANICA

DEL PROF.

S. DE LUCA

Dettate nella Regia Università di Napoli l'anno 1863

COMPENDIATE E RACCOLTE

DA A. RANIERI.

NAPOLI

STAMPERIA DELL' IRIDE

1863

LEZIONE 1.ª

Il Prof. de Luca in questa prima lezione, si propone dimostrare le intime relazioni ch'esistono tra la chimica organica e la inorganica o minerale; e comincia per indicare le definizioni date da diversi autori alla chimica organica, ora dicendola la scienza de' radicali composti ed ora lo studio de' composti del carbonio; ma egli è d'avviso, che la chimica è una sola; sia che si occupi a studiare i corpi provvenienti dal regno minerale, sia che studii quelli che si estraggono dalle piante o dagli animali.

La chimica inorganica conta 65 corpi semplici divisi in metalloidi e metalli; i metalloidi con l'ossigeno formano degli acidi, ed i metalli, ordinariamente, combinandosi con l'ossigeno formano degli ossidi; gli acidi e gli ossidi insieme combinati formano i sali. In chimica organica vi

sono corpi composti che funzionano da corpi semplici, e si chiamano radicali organici; e vi sono acidi, ossidi e sali.

Le scoverte de' tempi moderni portano a distinguere due generi di radicali, essenzialmente differenti, per le loro proprietà e per la parte che essi prendono nella formazione delle serie generali delle sostanze organiche, cioè, i radicali metallici ed i non metallici. Il cianogeno ed il cacodile, sono de' radicali che possono essere isolati, e son dotati di proprietà somiglianti a quelle de' corpi semplici. Questi radicali composti, danno origine a de' composti binarii e ternarii, comparabili a quelli della chimica minerale.

Il cianogeno ha fornito il primo esempio d'un radicale composto, con proprietà analoghe a quelle del cloro e degli altri metalloidi. La conoscenza della vera natura di questo corpo e delle sue proprietà, della sua disposizione ad unirsi con i metalli e formare de' cianuri, simili a' cloruri, a' bromuri, a' ioduri ed a' fluoruri, ha dato luogo ad una vasta famiglia di derivati, la cui composizione è simigliante a quella de' composti del cloro, del bromo, del iodio e del fluoro.

Il numero de' radicali composti comparabili a' metalli, si è immensamente moltiplicato in questi ultimi anni.

Il primo radicale complesso di natura metallica, è stato scoverto da Bunsen, ed è il cacodile. Si conosceva da moltissimo tempo, che distillando un miscuglio di acetato di potassa ed acido arsenioso, si otteneva un liquido, spontaneamente infiammabile in contatto dell'aria, e che conteneva arsenico ne' suoi elementi. È stato per mezzo di questo liquido, con una serie di trattamenti lunghi e fastidiosi, che si giunse ad isolare il cacodile. Questo radicale composto di carbonio, idrogeno ed arsenico, è un liquido trasparente, più pesante dell'acqua, senza colore, vischioso e velenosissimo. Unendosi direttamente all' ossigeno, al solfo, al cloro, dà origine a due ossidi, ad un acido, a molti solfuri ed a molti cloruri. Il suo protossido si combina agli acidi e forma sali; il suo cloruro cede immediatamente al nitrato d' argento il cloro che contiene. Questo stesso cloruro è scomposto dallo zinco e dallo stagno, con riproduzione di cacodile. Tutti questi fatti stabiliscono l' esistenza d' un radicale composto, analogo a' metalli; suscettibile di es-

sere isolato con gli stessi metodi con cui s'isolano i metalli stessi, e ad unirsi a' corpi semplici, come questi si uniscono tra loro. Il cacodile è stato il solo per circa dieci anni, che è stato isolato nello studio delle sostanze organiche. Ma, da qualche tempo, si è ottenuto un gran numero di radicali metallici analoghi.

Si parla in seguito dell'allile, $C^6 H^5$, e si dice esser questo pure un radicale composto, che si ottiene scomponendo il joduro di allile, $C^6 H^5 I$, per mezzo del sodio. Questo allile unito al solfo costituisce l'essenza di aglio $C^6 H^5 S$; e questa essenza unita col solfuro di cianogeno produce l'essenza di senape $C^6 H^5 S, C^2 AzS = C^8 H^5 S^2 Az$.

Gli acidi organici hanno le stesse proprietà essenziali degli acidi minerali, e sono egualmente caratterizzati per la loro disposizione ad unirsi alle basi e formar sali.

Una immensità di acidi organici esistono nella natura; tra questi corpi taluni sono stati riprodotti artificialmente per mezzo degli alcooli, de' carburi e degli aldeidi.

I processi per la preparazione degli acidi organici, sono identici con quelli della prepara-

zione degli acidi minerali; l'acido citrico, l'acido tartrico e l'acido ossalico, si ottengono scomponendo il citrato, il tartrato e l'ossalato di calce con l'acido solforico; del pari che l'acido nitrico si ottiene scomponendo il nitrato di potassa con acido solforico.

Si passa in seguito a parlare delle basi organiche o degli alcaloidi organici.

Il gas ammoniaco è senza colore, d' un odore forte ed irritante: si rende liquido a —40° centigradi; è irrespirabile ed in conseguenza non alimenta la combustione; reagisce come gli alcali, inverdisce lo sciroppo di viole e fa ritornare in azzurro la carta di laccamuffa antecedentemente arrossita da un acido: per questa proprietà ha ricevuto il nome di alcali volatile.

Il gas ammoniaco è solubilissimo nell'acqua e si scompone interamente al disopra del rosso nascente, dando un miscuglio d' idrogeno e di azoto. L' ossigeno non esercita alcun'azione sul gas ammoniaco, quando il loro miscuglio trovasi sottratto all' influenza della porosità e del calore.

Facendo arrivare una corrente di cloro in una soluzione acquosa di gas ammoniaco, si ha gas azoto ed acido idroclorico.

Il gas ammoniaco si combina direttamente con gli idracidi e dà luogo al cloridrato d' ammoniaca, se si è messo in contatto con l' acido idroclorico.

Gli acidi normali, come l' acido solforico, l'acido azotico, si combinano direttamente col gas ammoniaco e danno origine a de' veri sali.

E qui cade in acconcio notare, che il gas ammoniaco secco non produce punto combinazioni saline propriamente dette, con gli acidi anidri; in guisa che non vi son sali d'ammoniaca, senza gli elementi dell'acqua.

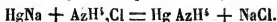
Si deve a questa notevole circostanza la teoria dell'ammonio, che consiste in ammettere ne' sali ammoniacali un metallo ipotetico, l'ammonio, il quale sarebbe composto degli elementi dell'ammoniaca, più una molecola d' idrogeno; in guisa che queste specie di sali non conterrebbero nè ammoniaca nè acqua, ma semplicemente un ossido metallico, come ne' sali ordinarii: in tal maniera tutte le anomalie sparirebbero ed il solfato di potassa, per esempio, non differirebbe punto da quello di ammoniaca, col quale è isomorfo.

Difatto :

$KO , SO^3 =$ Solfato di potassa,
$(Az H^4)O , SO^3 =$ Solfato d'ossido di amm.°

In questo caso l'analogia tra la costituzione de' due composti diventa evidente; è egli vero che avendo l'abitudine di considerare i metalli come corpi semplici, si prova, per così dire, una certa repugnanza, nel ravvisare come chimicamente identica, una molecola indecomponibile, ed un gruppo che ne contiene cinque.

Questo ammonio si conosce in combinazione col mercurio; infatti l'amalgama di ammonio risulta composta di ammoniaca, idrogeno e mercurio e si può ottenere facilmente decomponendo l'amalgama di sodio, con una soluzione concentrata di cloridrato di ammoniaca, come risulta dalla seguente equazione:

$$HgNa + AzH^4,Cl = Hg\,AzH^4 + NaCl.$$

È stato necessario premettere queste nozioni generali sull'ammoniaca e sull'ammonio, per quindi osservare quale parte importante tiene l'ammoniaca nella costituzione chimica degli alcali organici naturali ed artificiali.

Tutti gli alcaloidi hanno una grande somiglianza chimica con l'ammoniaca; si combinano di-

rettamente con gli acidi senza eliminazione d' acqua. I sali degli alcaloidi obbediscono alle stesse leggi de' sali ammoniacali, e le loro basi non possono essere considerate realmente come tali, se non sono associate agli elementi dell'acqua; questi sali sono scomposti dal cloruro di platino e danno origine ad un precipitato formato da un doppio cloruro, comparabile perfettamente a quello che si produce in un sale ammoniacale ordinario, ovvero in un sale di potassa.

Gli alcaloidi naturali, si trovano sempre nell' economia vegetale, allo stato di sali; per la maggior parte sono insolubili nell'acqua, e molti sono anche volatili. I processi della loro preparazione, si somigliano a quelli che si adoperano ordinariamente per separare una base da un sale qualunque. Quelli che sono insolubili sono trasformati allo stato di cloruri o di solfati, ed in seguito son messi in libertà con un' alcali; que' che sono volatili, s' isolano distillando il liquido che li contiene, dopo di averlo mischiato con la potassa, o con la soda, ovvero con la calce. La loro solubilità nell' alcoole fornisce i mezzi per purificarli.

Da quanto si è esposto, chiaramente si rile-

vano i strettissimi legami che esistono, tra la chimica organica e la chimica minerale; le basi organiche non possono funzionare realmente da basi, senza gli elementi dell'acqua; l'ammoniaca si trova nelle medesime condizioni; il cacodile agisce come il potassio; il cianogeno come il cloro. I processi di preparazione delle basi e degli acidi organici, sono identici a quelli che si adoperano in chimica minerale.

Quale sia dunque la grande differenza che esiste tra la chimica organica e la chimica minerale, che taluni s'ingegnano di fare apparire, pare non esista. Ma in chimica organica, le combinazioni sono molto complesse e le formole alquanto avanzate; la chinina, $C^{40} H^{24} Az^2 O^4$, contiene non meno di 40 equiv. di carbonio, 24 d'idrogeno, 2 d'azoto e 4 d'ossigeno; la morfina, la stricnina sono nel medesimo caso; benissimo, ed in chimica minerale non vi esiste la famiglia de' sali doppii, quella degli allumi, l'allume di cromo, l'allume di rocca? quest'ultimo ha per formola $KO, SO^3 + Al^2 O^3\ {}_3SO^3, + {}_{24}HO$ la quale corrisponde alla formola bruta di questo sale ch'è $H^{24} O^{40} Al^2 K S^4$ in cui vi sono non meno di 40 eq. d'ossigeno, ed è un sale minerale per

eccellenza, qual maraviglia dunque se nella chinina vi siano 40 eq. di carbonio?

Questa idea di paragonare la composizione complessa de' composti organici con quella de' composti minerali, ci dimostra ancora una volta, che la natura fa leggi e non individui.

Molti trattati di chimica, anche recenti, fan differire la chimica organica dalla inorganica, dicendo che quest'ultima nelle sue ricerche, procede per processi sintetici, mentre la prima cammina per processi analitici. Ciò non è esatto; se la chimica inorganica ora procede nelle sue indagini con processi sintetici, ciò vuol significare, che mezzo secolo fa, ha progredito per sistema analitico. Ma se noi esaminiamo attentamente i lavori fatti in questi ultimi tempi, potremo vedere quali immensi progressi han fatto i processi sintetici della chimica organica. E se non possiamo ancora combinare direttamente gli elementi che compongono diverse sostanze organiche, ciò vuol dire, che ancora non conosciamo le condizioni favorevoli, in cui gli stessi elementi entrano in combinazione tra loro.

Era nell'istessa condizione la chimica minerale a tempi di Bergmann, di Richter, di Wen-

zel e dell' istesso Lavoisier ; questi luminari della scienza d'allora, non conoscevano che cosa era l'allume, non si sapeva che l'allumina era composta d' alluminio ed ossigeno, e che poteva esser precipitata dall' allume con l' ammoniaca, che se ne poteva precipitare la potassa con l' acido tartrico, l'acido solforico con la barite. Ora noi conosciamo la formola bruta, empirica e razionale di questo sale; ma per conoscere ciò, vi è stato bisogno di un lavoro lungo, assiduo e fastidioso di circa un secolo.

In questo medesimo lavoro, in questa stessa direzione, cammina la chimica organica; è questo dunque il periodo della sintesi organica; è questo il tempo in cui si è combinato direttamente il carbonio all'idrogeno, in cui si è formato artificialmente l' acido formico, l'alcoole e moltissimi altri composti organici..

Il naturalista de' tempi moderni, per esser degno di questo nome, deve seguire la via sperimentale, la via percorsa da Galileo; mai l'opinione si deve far campeggiare nelle scienze naturali, ma bensì la dimostrazione; e quando si fanno prevalere opinioni in luogo di dimostrazioni, è allora che si ricorre al misterioso no-

me della forza vitale. Tutti coloro che non vogliono lavorare, si trovano bene di covrire tutto ciò che non intendono, sotto il nascondiglio della forza vitale, poichè sotto questo nome vi è scritto incapacità al lavoro, o mala volontà nell'intraprenderlo. Con questo mezzo invece di crearsi la luce, si creano le tenèbre; invece di studiarsi i fenomeni che si compiono sotto l'impero della vita, i quali non sono che fenomeni naturali, ben ardui in vero, astrusi forse; ma non perfettamente inesplicabili: è allora che l'errore viĕne elevato a sistema, fatale sistema! figlio della pigrizia e dell'ignoranza.

LEZIONE 2.ª

Il Prof. de Luca in questa lezione discorre sull'origine delle sostanze organiche e sulla ricerca de'loro elementi co' mezzi forniti dall'analisi e dalla sintesi.

Tutti conoscono il granito, minerale formato da tre sostanze distinte e ben caratterizzate, cioè da una materia cristallina, bianca ed opaca, indicata col nome di feldespato; da pagliette brillanti le quali costituiscono la mica; infine da cristalli duri e trasparenti, onde è formato il quarzo o cristallo di rocca. Queste tre sostanze possono essere separate le une dalle altre, con mezzi meccanici, i quali cambiano la forma del minerale, ma non alterano la natura de' corpi che lo costituiscono. Questo metodo di separazione costituisce l'*analisi immediata.*

Se si vogliono scomporre il quarzo, la mica,

e il feldespato ne'loro elementi, si deve far uso dell' *analisi elementare*. È allora che il quarzo si risolve in due elementi, l' ossigeno ed il silicio; dal suo lato il feldespato si scompone prima in silice, in potassa ed in allumina; poi la potassa fornisce un gas, l' ossigeno, ed un metallo, il potassio; l' allumina somministra un gas, l'ossigeno, ed un altro metallo, l' alluminio; la silice infine l' ossigeno ed il silicio; lo stesso è a dirsi della mica. Questo secondo modo analitico è essenzialmente distinto dal primo. Difatto, il feldespato, il quarzo, la mica sono i componenti prossimi e visibili del granito; al contrario, non vi è alcuna relazione apparente tra il quarzo, l'ossigeno e il silicio; tra il feldespato e l' ossigeno, il potassio e l' alluminio.

Si applichino intanto le medesime idee all' analisi chimica de' corpi organici. Nell' uliva per esempio vi sono tre parti principali distinte: una che si può chiamare esterna ed è carnosa, un'altra media ch' è dura ed ossea, e l' ultima centrale formata dal seme. Ciascuna di queste tre parti contiene sostanze particolari e diverse, le quali si possono isolare, e separatamente studiare; vi sono delle sostanze grasse formate dagli

acidi oleico, margarico e stearico uniti alla glicerina; vi sono delle sostanze zuccherine in cui si distinguono principalmente il glucosio e la mannite; vi sono delle materie coloranti tra le quali abbonda la clorofilla; vi sono delle sostanze gommose e resinose; vi sono ancora delle sostanze proteiche azotate e tra queste l'albumina; vi è una sostanza amara particolare la cui separazione è estremamente difficile; v'è la parte legnosa la quale resiste all'azione de' dissolventi; e molte altre sostanze si rinvengono nel frutto dell'ulivo. Questi principii o sostanze che si trovano nell'uliva, che possonsi separare senza alterarli, sono i suoi principii immediati. L'analisi immediata quindi, nello stesso modo che separa dal granito il quarzo, la mica ed il feldespato, ottiene dal frutto dell'ulivo i diversi principii ch' esso contiene.

Volendo poi conoscere gli elementi semplici ch'entrano nella composizione di ogni principio immediato ottenuto dal frutto dell' ulivo, allora è il caso di far uso dell' analisi elementare, e per essa si saprà che la mannite e lo zucchero contengono tre corpi semplici, l'ossigeno, l'idrogeno ed il carbonio; che gli acidi grassi, la glice-

na, le resine, le gomme, la materia legnosa ecc. contengono i medesimi tre corpi semplici; che le sostanze albuminose, oltre l'ossigeno, l'idrogeno ed il carbonio, contengono l'azoto. E come l'ossigeno ed il silicio differiscono dal quarzo che li contiene, così la mannite e lo zucchero differiscono dagli elementi onde sono formati, cioè dall'ossigeno, dall'idrogeno e dal carbonio.

Una quantità di esempii, e di fatti bene esaminati, possono dimostrare, quanti composti si possono ottenere, mediante talune sostanze sottomesse a certi trattamenti graduati; se in vece del granito e del frutto dell'ulivo, che sono sostanze naturali, si prende l'amido per esempio e si sottomette all'azione degli acidi concentrati, l'acido nitrico, è allora che si presentano altre trasformazioni, le quali indicano più nettamente la origine delle sostanze organiche.

L'amido è un composto ternario, i cui componenti sono carbonio, idrogeno ed ossigeno. Questo corpo offre una struttura determinata particolare, che dipende dalla forma delle cellule, in cui si è generato; l'amido è una sostanza insolubile, che si altera facilmente col calore e con gli agenti chimici.

Se lo si sottomette all'azione dell'acido nitrico concentrato e si riscalda il miscuglio, si vedono subito apparire vapori rossi, ciò che dimostra che l'amido è stato scomposto del pari che l'acido nitrico: queste due sostanze non esistono, ma una terza se n'è formata, l'acido ossalico; e se questo si tratta con acido solforico, si risolve ancora esso in combinazioni più semplici, in ossido di carbonio ed in acido carbonico.

Ma se invece di adoperare acidi energici, si adoperano allungati, è allora che l'amido si trasforma in zucchero d'uva, il quale non ha la struttura delle molecole dell'amido, ma è però ancora molto alterabile.

Lo zucchero alla sua vòlta, diventa l'origine di nuovi prodotti più semplici, e ciò sotto la influenza de'fermenti; con la presenza di questi corpi, esso si trasforma in alcool ed in acido carbonico; questo è un composto binario e minerale, mentre, per l'opposto, l'alcool possiede in alto grado, le proprietà de'principii organici. Come lo zucchero di uva e l'amido, l'alcool è un composto ternario ed i suoi elementi sono l'ossigeno, il carbonio e l'idrogeno, ma è molto

meno complicato de' principii che lo hanno prodotto con le loro trasformazioni. Difatto l'alcool è un liquido volatile, solubile nell' acqua e dotato di proprietà fisiche perfettamente definite; può esser ridotto in vapore, e ciò dimostra senza dubbio, una grande stabilità e semplicità nelle sue molecole, che non ha nè lo zucchero, nè l'amido. In fine l'alcool resiste molto meglio all' azione del calore ed a quella degli acidi e degli alcali concentrati. Eppure, la sua stabilità quantunque superiore a quella dello zucchero, non potrebbe in alcun modo sostenere il paragone con l'acqua e con l'acido carbonico. Poichè l' alcool sottomesso all' azione degli agenti chimici è suscettibile di provare nuove scomposizioni. E di fatto, basta far reagire l' acido solforico su questo corpo, per trasformarlo in acqua e gas olefico. La nuova sostanza formata, in questa terza scomposizione, il gas olefico, è ancor più semplice dell' alcool; questo è un composto binario, un carburo d' idrogeno; è naturalmente gassoso e resiste molto meglio all' azione de' reagenti. Pur tuttavia, il gas olefico non appartiene ad alcuna categoria di sostanze minerali; si distrugge più facilmente dell' acqua

e dell'acido carbonico; un calore intensissimo, basta per risolverlo ne'suoi elementi, idrogeno e carbonio; ed in questo punto si è evidentemente raggiunto l'ultimo termine dell'analisi.

Facendo arrivare una corrente di gas azoto su di un miscuglio di carbone e carbonato di potassa, ad alta temperatura, in questo caso, l'azoto sotto l'influenza del calore e della porosità, si combina direttamente al carbonio e forma cianogeno e quindi cianuro di potassio, il quale può essere facilmente trasformato in cianuro di mercurio, per mezzo di un sale solubile di mercurio; quindi il cianuro di mercurio può fornire del cianogeno coll'azione del calore, e può fornire dell'acido idrocianico quando lo si riscalda in presenza dell'idrogeno solforato. Ora tanto il cianogeno quanto l'acido idrocianico, pel semplice contatto dell'acqua, possono dare origine a molte sostanze organiche contenenti non solo idrogeno ossigeno e carbonio, ma benanche delle altre nella cui composizione vi è l'azoto, come l'urea.

È in questo modo, che per una serie di trasformazioni definite, si è passato dall'amido allo zucchero, da questo all'alcool e all'acido carbonico; e dall'alcool all'acqua e al gas olefico,

e da quest' ultimo al carbonio ed all' idrogeno.

Tutt' i cangiamenti che si sono operati sotto l' influenza de' reattivi, finora non presentano altro, che un carattere comune: gli elementi de' corpi che li subiscono, si trovano gradatamente ravvicinati alla loro separazione finale. Così invece di scomporre compiutamente ed in una sola volta le combinazioni organiche, formate sotto l' influenza dell' organismo vivente, si sono scomposte per gradi successivi; passando dal composto primitivo, a de' composti meno complicati, e da questi agli altri, e così successivamente, fino a che si son raggiunti i termini semplici, di una distruzione compiuta.

Non si può analizzare una sostanza organica, senza conoscere antecedentemente la natura degli elementi che contiene: si divide l'analisi in due rami distinti: analisi *qualitativa* e *quantitativa*; con la prima si conosce la qualità degli elementi, che compongono una sostanza organica; con l' altra, si determina il peso, ovvero la quantità di questi elementi.

LEZIONE 3.ª

Il Prof. de Luca discorre in questa lezione delle sostanze di cui si fa uso nelle analisi organiche e ne indica la preparazione.

L' *ossido di rame* è usitatissimo nelle analisi organiche elementari, come mezzo per fornire ossigeno e per trasformare il carbonio in acido carbonico e l' idrogeno in acqua. L' ossido di rame si prepara decomponendo un sale di rame in soluzione per mezzo della potassa, ed a caldo, lavando il precipitato e disseccandolo; si può preparare anche riscaldando la tornitura di rame in contatto dell' aria, oppure calcinando il nitrato di rame, il quale si scompone perdendo tutto il suo acido nitrico e lasciando un residuo nero in polvere finissima ch' è l' ossido di rame.

Il *rame ridotto* serve per decomporre i com-

posti ossigenati dell' azoto, e si prepara riducendo allo stato metallico l'ossido nero di rame per mezzo di una corrente d'idrogeno sotto l'influenza del calore.

La *calce sodata* è un miscuglio di calce e di soda, serve per determinare l'azoto sotto forma di ammoniaca, e si prepara spegnendo la calce (2 parti) per mezzo della soda caustica in soluzione (1 parte) e riscaldando fortemente il miscuglio, che quindi bisogna conservare in vasi ben chiusi.

Il *saccarato di calce* serve per neutralizzare le soluzioni normali degli acidi e particolarmente quella formata con l'acido solforico. La soluzione di saccarato di calce si prepara agitando insieme acqua distillata, idrato di calce e zucchero, e filtrando il miscuglio dopo prolungata agitazione.

La *calce pura* serve per determinare il cloro, il bromo, il iodio delle sostanze organiche, e si prepara lavando per decantazione l'idrato di calce con l'acqua distillata fino alla totale asportazione delle sostanze precipitabili per mezzo del nitrato di argento.

Il *carbonato di potassa* serve per la determi-

nazione, del solfo e del fosforo delle sostanze organiche, come pure per determinare il cloro, il bromo, ed il iodio delle sostanze organiche non azotate; e si prepara lavando con l'acqua distillata il cremore di tartaro fino alla completa asportazione delle sostanze precipitabili per mezzo del nitrato di argento e di un sale solubile di barite, e poi calcinando il sale nello scopo di trasformarlo da tartrato in carbonato.

Il *cromato di piombo* serve come mezzo ossidante, invece dell'ossido di rame, per l'analisi organica delle sostanze contenenti cloro, bromo o iodio, e si prepara decomponendo un sale solubile di piombo, per mezzo del cromato di potassa, lavando il precipitato e disseccandolo sotto l'influenza di un calore alquanto elevato.

L'*acido solforico normale* o *titolato* serve per determinare l'azoto allo stato di ammoniaca, e si prepara disciogliendo 100 grammi di acido solforico puro nell'acqua distillata in modo da formarne un litro. Quindi è necessario determinare il vero titolo di questa soluzione, precipitandone un volume determinato per mezzo di un sale solubile di barite, e pesando il sol-

fato di barite formato, dal cui peso si dedurrà la quantità reale di acido solforico contenuto in un volume determinato della detta soluzione, servendosi della seguente formola:

$$\frac{40 \times a}{116} = SO^3$$

in cui *a* indica la quantità di solfato di barite ottenuta, 40 l'equivalente dell acido solforico, e 116 quello del solfato di barite.

L'*ossido pulce di piombo* serve, in taluni casi di analisi organica, per assorbire l'acido solforoso, e si prepara trattando il minio per mezzo dell'acido nitrico, lavando e disseccando il precipitato.

Il *cloruro di calcio* serve per assorbire l'umidità, e si prepara trattando il marmo per mezzo dell'acido cloridrico, evaporando a secchezza, e fondendo il residuo.

LEZIONE 4.ª

In questa lezione si fa menzione de' metodi per la ricerca degli elementi organici in un modo qualitativo. Se si eccettuano i principii minerali fissi che delle volte fanno parte di talune sostanze orgàniche e che si possono separare trasformandoli in ceneri; se si fa astrazione del solfo e del fosforo, che eccezionalmente si rinvengono in qualche prodotto organico naturale, in cui se ne dimostra la presenza, deflagrando in un crogiuolo d'argento incandescente, una parte del prodotto, mischiato con nitro e carbonato di potassa, il problema dell'analisi qualitativa diventa semplicissimo. In generale le sostanze organiche si scompongono sotto l'influenza del calore lasciando per residuo una sostanza nera e voluminosa di carbone. Il carbonio poi delle sostanze organiche si può mettere in evidenza

riscaldandole coll' ossido di rame ovvero col cromato di piombo, e facendo arrivare i prodotti gassosi nell' acqua di calce la quale s' intorbida istantaneamente per la produzione del carbonato calcare.

La ricerca dell' idrogeno si esegue con l'istesso metodo, cioè riscaldando le sostanze organiche coll' ossido di rame e condensando i vapori in un tubo raffreddato, ove il vapore d' acqua si raccoglie sotto forma di goccie liquide.

La ricerca dell' azoto si fa riscaldando la sostanza organica con la potassa caustica o con la calce, e facendo arrivare i vapori sopra una carta di tornasole arrossata da un acido: la carta si ripristina nel suo colore azzurro se svolgesi ammoniaca. La ricerca dell' azoto si può anche eseguire riscaldando la sostanza organica insieme ad un globettino di potassio: in questo caso si forma cianuro di potassio, il quale reagisce sopra un miscuglio di un sale di protossido e sesquiossido di ferro producendo un precipitato azzurro.

La ricerca de' corpi alogeni si fa riscaldando la sostanza organica con calce pura o con carbonato di potassa puro: il prodotto trattato con

l' acqua acidulata dall' acido nitrico darà un precipitato col nitrato di argento.

Il solfo ed il fosforo delle sostanze organiche si riconoscono riscaldandole con un miscuglio di carbonato e nitrato di potassa: il prodotto trattato con l' acido idroclorico e col cloruro di bario darà un precipitato di solfato di barite se la sostanza primitiva conteneva solfo; darà inoltre un precipitato bianco col cloruro di magnesio e l' ammoniaca nel caso la sostanza primitiva conteneva fosforo.

LEZIONE 5.ª

Dopo la ricerca qualitativa degli elementi delle sostanze organiche è necessario determinarli quantitativamente. Una tale determinazione è fondata sopra i seguenti principii.

Le leggi che presiedono alla determinazione degli elementi che compongono le sostanze organiche, sono le medesime della chimica minerale. Difatto è raro che si valuti sotto la forma naturale, un'elemento, che fa parte d'una combinazione minerale qualunque. Ordinariamente si fa entrare questo elemento, in una nuova combinazione conosciuta, e dalla quantità di questa, si deduce quella dell'elemento, che si vuole conoscere. Così il solfo è valutato allo stato di solfato di barite; il cloro allo stato di cloruro di argento, ec.

Intanto nell'analisi delle sostanze organiche si

seguono i medesimi processi: il carbonio si valuta sotto forma di acido carbonico; l'idrogeno sotto forma di acqua; l'azoto allo stato di ammoniaca; tuttavolta quest'ultimo elemento è valutato, in pochi casi particolari, sotto forma di gas, cioè allo stato naturale; il jodio si valuta, come il cloro, allo stato di joduro d'argento ed il fosforo allo stato di pirofosfato di magnesia.

L'idrogeno si trasforma in acqua la quale sarà assorbita dall'acido solforico di cui è impregnata la pomice contenuta in un tubo di vetro adattato a tal uso. L'aumento di peso di questo tubo indica l'acqua; e dal peso di essa si deduce l'idrogeno con la seguente formola:

$$\frac{11{,}11 \times a}{m} = \text{H per } 100$$

in cui 11,11 indica la quantità centesimale dell'idrogeno dell'acqua, a la quantità di acqua ottenuta, m la quantità di materia impiegata.

Il carbonio si trasforma in acido carbonico e sarà assorbito da una soluzione di potassa a 45° di Beaumé contenuta in un apparecchio a bolle di Liebig. L'aumento di peso di quest'appa-

recchio indica l' acido carbonico, dal cui peso si deduce il carbonio centesimale con la seguente formola :

$$\frac{27,27 \times a}{m} = C \text{ per } 100$$

di cui 27,27 è la quantità centesimale del carbonio dell' acido carbonico, *a* la quantità di acido carbonico ottenuto, ed *m* la quantità di materia impiegata.

L' azoto si trasforma in ammoniaca, riscaldando le sostanze organiche azotate con la calce sodata e ricevendo i gas che si svolgono nell' acido solforico normale di cui si conosce il titolo. La neutralizzazione dell' acido solforico si fa per mezzo del saccarato di calce, e la differenza di titolo dell' acido, prima e dopo dell' esperienza, indica la quantità di acido combinato all'ammoniaca e proveniente dalla sostanza organica. L' ammoniaca sta all' azoto come $Az\,H^3 : Az :: 17 : 14$. Quindi l' azoto centesimale si avrà con la seguente formola :

$$\frac{82,4 \times a}{m} = Az$$

in cui 82, 4 è l' azoto centesimale dell' ammoniaca, *a* l'ammoniaca ottenuta, ed *m* la materia impiegata.

L'ammoniaca che si svolge riscaldando la sostanza organica con la calce sodata si può fare assorbire dall' acido idroclorico, e quindi si può trattare il cloridrato di ammoniaca che si è formato col bicloruro di platino. Si forma il cloroplatinato di ammoniaca, $AzH^4 Cl, Pt Cl^2$, dal cui peso sarà dedotta l' ammoniaca o l'azoto ch'esisteva nella sostanza organica primitiva con le seguenti formole :

$$\frac{7,64 \times a}{m} = AzH^3 \text{ per } 100$$

$$\frac{6,29 \times a}{m} = Az \text{ per } 100$$

In queste formole 7, 64 rappresenta la quantità centesimale di ammoniaca contenuta nel cloroplatinato ammoniacale, e 6,29 indica nello stesso composto la quantità centesimale di azoto; inoltre *a* ed *m* indicano la prima il peso di cloroplatinato ottenuto e l'altra la quantità di materia impiegata.

Infine l' azoto si può determinare allo stato gassoso, riscaldando la sostanza organica prima con l' ossido di rame, e quindi facendo passare i gas che si svolgono sul rame riscaldato. Dal volume del gas ottenuto, tenendo conto della pressione atmosferica e della temperatura, si deduce il suo peso, facendo uso della seguente formola:

$$Az = V \times 0,001256 \times \frac{1}{1 + 0,00367 \times t} \times \frac{H - f}{0^m, 760}$$

nella quale V indica il volume del gas, t la temperatura dell'atmosfera, H la pressione, ed f la forza elastica del vapore d' acqua alla temperatura osservata.

Infine i corpi alogeni, cloro, bromo e jodio, come pure il solfo ed il fosforo, si determinano riscaldando i tre primi colla calce pura, e poi disciogliendo la calce con l' acido nitrico allungato e precipitando per mezzo del nitrato di argento si avrà il cloro sotto forma di cloruro di argento AgCl, il bromo sotto forma di bromuro di argento AgBr, ed il jodio sotto forma di joduro di argento AgI; dal peso di tali

composti si deduce quello del cloro, bromo, jodio che si trovavano nelle sostanze organiche, facendo uso delle seguenti formole:

$$\frac{24{,}74 \times a}{m} = Cl \text{ per } 100$$

$$\frac{42{,}55 \times a}{m} = Br \text{ per } 100$$

$$\frac{54{,}04 \times a}{m} = I \text{ per } 100$$

In queste formole 24,74 indica il cloro centesimale del cloruro di argento; 42,55 il bromo centesimale del bromuro, e 54,04 il jodio in 100 parti di joduro di argento.

Gli altri due principii, solfo e fosforo, si determinano riscaldando le sostanze organiche che li contengono con un miscuglio di carbonato e nitrato di potassa, e precipitando il solfo sotto forma di solfato di barite (BaO,SO^3) dal cui peso si deduce il solfo con la seguente formola:

$$\frac{13{,}79 \times a}{m} = S \text{ per } 100$$

in cui 13,79 rappresenta il solfo contenuto in

100 parti di solfato di barite. Come pure precipitando il fosforo sotto forma di fosfato doppio di magnesia e di ammoniaca ($PO^5,AzH^3,HO,2MgO$) quale composto colla calcinazione perde l'acqua e l'ammoniaca, restando come residuo il pirofosfato di magnesia ($2MgO,PO^5$) dal cui peso si deduce il fosforo proveniente dalla sostanza organica esaminata con la formola seguente :

$$\frac{28,02 \times a}{m} = \text{P per } 100$$

la cifra 28,02 è la quantità di solfo contenuto in 100 parti di pirofosfato di magnesia.

L'acqua si determina direttamente, eliminandola o in un'atmosfera secca, o nella stufa Gay-Lussac a temperature determinate, o in una corrente di aria secca qualche volta ajutata dal calore, o in presenza dell'acido solforico concentrato, o sotto la campana della macchina pneumatica, ovvero in correnti di acido carbonico, di azoto o d'idrogeno. L'acqua poi si determina o per l'aumento di peso della sostanza che s'usa per assorbirla, o per la diminuzione di peso della sostanza disseccata.

LEZIONI 6.ª E 7.ª

Queste due lezioni sono consacrate a' modi diversi per la determinazione degli elementi contenuti nelle sostanze organiche. Così per determinare l' idrogeno ed il carbonio è necessario disseccare compiutamente le sostanze che si vogliono esaminare; è uopo ancora pesarle esattamente ed avere i materiali necessarii all' analisi puri e disseccati. Quindi la distruzione della sostanza organica si opera in un tubo di vetro verde resistente al fuoco. Il tubo può essere chiuso da una parte, ed in questo caso esso contiene nel fondo del clorato di potassa fuso, poi dell' ossido di rame, in seguito un miscuglio di ossido di rame con la sostanza da analizzarsi, poi ancora dell' ossido di rame, ed infine un poco di amianto. La parte aperta del tubo comunica con un apparecchio pesato con-

tenente della pomice impregnata di acido solforico, ovvero del cloruro di calcio fuso ; con un altro apparecchio a bolle di Liebig pesato e contenente una soluzione di potassa a 45.° Beaumé, e seguito da un tubo ad U pesato e riempito di potassa caustica in piccoli pezzetti ; infine vi sarà un altro tubo contenente potassa caustica onde evitare l' accesso dell' umidità e dell' acido carbonico dell' aria esterna negli apparecchi pesati. Il tubo a combustione sarà avvolto da una lamina metallica di ottone e sarà posto sopra un fornello lungo ed orizzontale di lamiera di ferro, ove sarà progressivamente riscaldato, cominciando dalla parte aperta del tubo. Il clorato di potassa si riscalda alla fine dell'operazione nello scopo di realizzare uno svolgimento di ossigeno e di scacciare dall'interno del tubo le ultime porzioni di vapore acquoso e di acido carbonico e di riunirli negli apparecchi destinati per ritenerli. Infine si pesano gli apparecchi che hanno condensato l' umidità e l'acido carbonico e dal loro aumento di peso si deduce l' idrogeno ed il carbonio della sostanza organica analizzata facendo uso delle formole precedentemente indicate.

Questo processo può subire diverse modificazioni : così il tubo a combustione può affilarsi all' estremità, e questa parte affilata può rompersi alla fine dell' operazione mettendola in comunicazione con un apparecchio che svolge ossigeno; il tubo a combustione può essere aperto a' due estremi, e da una parte si chiude per mezzo di un tappo di sughero al quale si trovi adattato un robinetto destinato a stabilire la comunicazione tra il tubo a combustione ed un gassometro pieno di ossigeno.

La materia da esaminarsi potrà essere mischiata all' ossido di rame, potrà quando è vischiosa, liquida o volatile essere introdotta in piccoli tubi od in ampolle di vetro sottile, potrà essere anche posta in navicelle di porcellana o di platino.

La determinazione dell' azoto allo stato di gas si fa in tubi più lunghi contenenti in fondo del bicarbonato di soda, quindi dell'ossido di rame, poi il miscuglio di ossido di rame con la materia organica azotata, in seguito altro ossido di rame, ed infine del rame metallico ridotto per mezzo dell' idrogeno. La parte aperta del tubo a combustione comunica per mezzo di un lun-

go tubo barometrico, con una provetta piena di mercurio contenente della soluzione di potassa. Si comincia a riscaldare il bicarbonato di soda nello scopo di determinare uno svolgimento di acido carbonico onde scacciare l'aria dello apparecchio. Il gas ch' esce dall' estremità del tubo barometrico deve compiutamente essere assorbito dalla potassa; ed è allora che si comincia a riscaldare il tubo a combustione in modo progressivo e continuo. Alla fine dell' operazione si deve riscaldare nuovamente il bicarbonato di soda per isvolgere una nuova quantità di acido carbonico, il quale scaccia dall'interno del tubo le ultime porzioni di azoto che si riuniscono nella provetta ove trovasi la potassa caustica in soluzione.

La provetta ove si è riunito l'azoto si deve passare in un recipiente pieno di acqua, poi il gas si deve travasare in un tubo graduato, nel quale si nota il volume, e si tiene conto della temperatura del bagno e della pressione atmosferica. Con questi dati si calcola il peso dello azoto facendo uso della formola precedentemente indicata.

Questo processo dà tutto l'azoto contenuto

nelle sostanze organiche, sia che si trovi sotto forma di nitrato, sia che faccia parte di una sostanza azotata qualunque.

L'azoto poi che non trovasi sotto forma di nitrato si può determinare con processi più semplici, cioè o sotto forma di cloroplatinato di ammoniaca, o sotto forma di ammoniaca che sarà assorbita da una soluzione titolata di acido solforico. Nel primo caso la sostanza organica azotata si riscalda in un tubo di vetro, terminato in punta da un estremo, con della calce sodata, facendo assorbire l'ammoniaca che si svolge dall'acido idroclorico puro. Alla fine dell'operazione si rompe la punta affilata del tubo e si stabilisce, per mezzo di un aspiratore, una corrente di aria per iscacciare le ultime porzioni di ammoniaca che si trovano nell'interno del tubo e riunirle nell'acido idroclorico contenuto in un apparecchio a bolle. Infine il liquido che si trova in questo apparecchio a bolle si versa in una capsola, si lava l'apparecchio con un miscuglio di alcoole e di etere, si evaporano tutti questi liquidi a bagno maria, e vi si aggiunge un eccesso di bicloruro di platino; il precipitato che si forma si lava col detto miscuglio di

alcoole e di etere, si secca e si pesa, e dal peso si deduce l'azoto con le formole precedenti.

L' ammoniaca si può fare assorbire dall' acido solforico titolato, ed in questo caso la differenza del titolo, prima e dopo dell' esperienza, si determina per mezzo del saccarato di calce, e quindi l' azoto si determina con le formole indicate precedentemente.

Per la determinazione del cloro, bromo, jodio, solfo e fosforo delle sostanze organiche bastano le indicazioni contenute nella lezione 5.ª